

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-226170

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	Y
C 0 7 D 209/14		C 0 7 D 209/14	
235/02		235/02	
235/20		235/20	
275/02		275/02	
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-47021

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月13日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 稲垣 由夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 割石 幸司

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 森脇 慎一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体及び情報の記録方法

(57) 【要約】

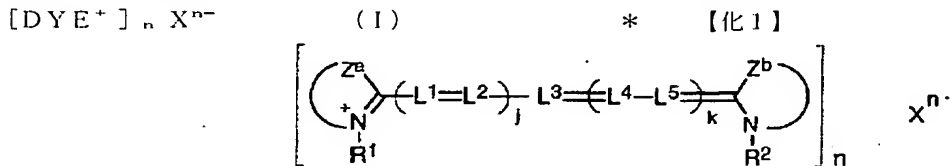
【課題】 近赤外レーザ光の他、可視レーザ光を用いる場合でも高い記録感度が得られ、かつ高い反射率をも達成できるヒートモード型の光情報記録媒体及び情報記録方法を提供する。

【解決手段】 基板上に、レーザ光の照射により情報を記録することができる記録層を有するヒートモード型の光情報記録媒体であって、該記録層が、式 (I) :  $[DYE^+]_n X^{n-}$  (式中、 $DYE^+$  は、一価のシアニン色素陽イオンを表し、 $n$  は2以上の整数を表し、 $X^{n-}$  は  $n$  価の多価陰イオンを表す) で表されるシアニン色素化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体。DVD-R型の光情報記録媒体に630nm~680nmの波長のレーザ光を照射して情報を記録する情報の記録方法。

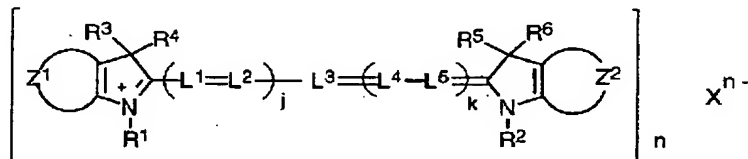
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、レーザ光の照射により情報を記録することができる記録層を有するヒートモード型の光情報記録媒体であって、該記録層が、下記一般式

(I) で表されるシアニン色素化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体：



式中、Z<sup>a</sup> 及び Z<sup>b</sup> は各々独立に 5 員もしくは 6 員の含窒素複素環を完成するために必要な原子群を表し、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は各々独立に、アルキル基またはアリール基を表し、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup> 及び L<sup>5</sup> は各々独立に、置換又は無置換のメチン基を表し（但し、L<sup>1</sup> ~ L<sup>5</sup> 上に置換基がある場合には互いに連結して環を形成しても良い）、j は 0、1 又は 2 を表し、k は 0 又は 1 を※



式中、Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>2</sup> は各々独立に、インドレニン核もしくはベンゾインドレニン核を完成するために必要な原子群を表し、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は各々独立に、アルキル基又はアリール基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は各々独立に、アルキル基を表し、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup> 及び L<sup>5</sup> は各々独立に、置換又は無置換のメチン基を表し（但し、L<sup>1</sup> ~ L<sup>5</sup> 上に置換基がある場合には互いに連結して環を形成しても良い）、j は 0、1 又は 2 を表し、k は 0 又は 1 を表し、X<sup>n-</sup> は n 価の多価陰イオンを表し、そして n は 2 以上の整数を表す。

【請求項 4】 基板が、トラックピッチ 1.4 ~ 1.8 μm のプレグループが形成された、直径が 120 ± 0.3 mm で、厚さが 1.2 ± 0.2 mm の透明な円盤状基板であり、記録層が該プレグループが形成された側の表面に設けられている請求項 1 に記載の光情報記録媒体。

【請求項 5】 基板が、トラックピッチ 0.6 ~ 0.9 μm のプレグループが形成された、直径が 120 ± 0.3 mm で、厚さが 0.6 ± 0.1 mm の透明な円盤状基板であり、記録層が該プレグループが形成された側の表面に設けられている請求項 1 に記載の光情報記録媒体。

【請求項 6】 トラックピッチ 0.6 ~ 0.9 μm のプレグループが形成された、直径が 120 ± 0.3 mm で、厚さが 0.6 ± 0.1 mm の透明な円盤状基板の該プレグループが設けられた側に下記一般式 (I) で表されるシアニン色素化合物を含有する記録層が設けられて

\* 式中、DYE<sup>+</sup> は、一価のシアニン色素陽イオンを表し、n は 2 以上の整数を表し、X<sup>n-</sup> は n 価の多価陰イオンを表す。

【請求項 2】 シアニン色素化合物が、下記一般式 (I) で表される化合物である請求項 1 に記載の光情報記録媒体：

【化 1】

※ 表し、X<sup>n-</sup> は n 価の多価陰イオンを表し、そして n は 2 以上の整数を表す。

【請求項 3】 シアニン色素化合物が、下記一般式 (II A) で表される化合物である請求項 1 に記載の光情報記録媒体：

【化 2】

なる二枚の積層体を、あるいはトラックピッチ 0.6 ~ 0.9 μm のプレグループが形成された、直径が 120 ± 0.3 mm で、厚さが 0.6 ± 0.1 mm の透明な円盤状基板の該プレグループが設けられた側に下記一般式 (I) で表されるシアニン色素化合物を含有する記録層が設けられてなる積層体と、該円盤状基板と同じ形状の透明な円盤状保護基板とを、それぞれの記録層が内側となるように接合してなる、厚さ 1.2 ± 0.2 mm のヒートモード型の光情報記録媒体：

【DYE<sup>+</sup>】<sub>n</sub> X<sup>n-</sup> (I)

式中、DYE<sup>+</sup> は、一価のシアニン色素陽イオンを表し、n は 2 以上の整数を表し、X<sup>n-</sup> は n 価の多価陰イオンを表す。

【請求項 7】 記録層上に更に金属からなる光反射層が設けられている請求項 1 ~ 6 のいずれかの項に記載の光情報記録媒体。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 3、及び請求項 5 ~ 7 のいずれかの項に記載の光情報記録媒体に 630 nm ~ 680 nm の波長のレーザ光を照射して情報を記録する情報の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザ光を用いて情報の記録及び再生を行うことができるヒートモード型の光情報記録媒体及び情報記録方法に関するものであ

る。特に本発明は、近赤外レーザ光や可視レーザ光を用いて情報を記録するのに適した、例えば、追記型の光ディスク（CD-R）や追記型のデジタル・ビデオ・ディスク（DVD-R）のようなヒートモード型の光情報記録媒体に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】従来から、レーザ光により一回限りの情報の記録が可能な光情報記録媒体（光ディスク）が知られている。この光情報記録媒体は、追記型CD（所謂CD-R）とも称され、その代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金などの金属からなる光反射層、さらに樹脂製の保護層をこの順に積層したものである。そしてこの積層体への情報の記録は、近赤外域のレーザ光（通常780nm付近の波長のレーザ光）を照射して記録層を局所的に発熱変形させることにより行われる。一方情報の読み取り（再生）は通常、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を照射して、記録層が発熱変形された部位（記録部分）と変形されない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより行われている。

【0003】近年、パーソナルコンピュータなどの普及に伴って記録密度のより高い光情報記録媒体が求められている。記録密度を高めるには、照射されるレーザの光径を小さく絞ることが有効であり、また波長が短いレーザ光ほど小さく絞ることができるため、高密度化に有利であることが理論的に知られている。従って従来から用いられている780nmより短波長のレーザ光を用いて記録再生を行うための光ディスクの開発が進められており、例えば、追記型デジタル・ビデオ・ディスク（所謂DVD-R）と称される光ディスクが提案されている。この光ディスクは、トラックピッチがCD-Rの1.6μmより狭い0.8μmのプレグルーブが形成された直径120mmの透明な円盤状基板上に、色素からなる記録層、そして通常は該記録層の上に更に光反射層及び保護層を設けてなるディスクを二枚、あるいは該ディスクと同じ形状の円盤状保護基板とを該記録層を内側にして接着剤で貼り合わせた構造となるように製造されている。そしてDVD-Rは、可視レーザ光（通常630nm～680nmの範囲の波長のレーザ光）を照射することにより、記録及び再生が行われるものであり、CD-Rより高密度の記録が可能であるとされる。

【0004】上記DVD-Rの設計に当っては、記録再生に用いるレーザ光の波長がCD-Rより短いので、色素記録層に用いる色素の吸収極大波長もこれに合わせて短波長化させる必要がある。ところが、一般に色素の吸収極大波長は、その光吸収の原因であるπ電子系の広がりが大きいほど長波長になることが知られており、特に従来多くの光ディスクに実用化されているシアニン色素の場合には共役メチン鎖の長さが長いほど長波長になる。即ち、色素の吸収極大波長を短波長化させるために

は、共役メチン鎖の長さを短くすることが有効であるが、共役メチン鎖の長さが短くなると、今度は吸光係数が小さくなるので、必然的に記録感度の低下（変調度の低下）が起り易くなる。従って、単に、従来のCD-R用色素の共役メチン鎖の長さを短縮してその吸収極大波長を短波長化しただけでは、DVD-R用の色素として満足すべき性能を得ることは困難である。

【0005】一方、CD-Rにおいては、780nmにおける反射率が市販のCDプレーヤで読み取れるほど高くなければならない。色素記録層上に設けられた金属製の光反射層で反射される光量を多くするために、色素による光吸収率は低いことが好ましく、従って色素の吸収極大波長は短い方がよいとも考えられる。しかし、吸収極大波長が短波長側にある色素を用いると、780nmにおける記録部分と未記録部分の反射率の変化が少なくなり、その違いを検出することが困難になるという問題が生じる。従って、従来のCD-Rにおいては、反射率が高く、かつ高い記録感度が得られる色素が選択して用いられている。例えば、このような色素としては、特開昭64-40382号公報に記載のベンゾインドレニン骨格を有するシアニン色素が好ましく用いられている。しかし従来のシアニン色素は、必ずしも反射率、記録感度共に充分満足の行くものとは言えず、更なる改良が望まれる。

【0006】特開平4-175188号公報には、反射率が高く、また感度やC/N値などの記録再生特性においても顕著な改良効果が得られるとされる、CD-R用として好適なシアニン色素が提案されている。そしてこのシアニン色素は1価～3価の陰イオンを持ち得ると記載されている。しかしながら、具体例としては1価の陰イオンを組み合わせたシアニン色素についてのみ開示しており、2価又は3価の陰イオンについてはどのようにシアニン色素を組み合わせるかについての記載はない。

#### 【0007】

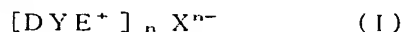
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、レーザ光を用いて情報を記録するに際して、記録感度の高いヒートモード型の光情報記録媒体及び情報の記録方法を提供することである。特に、本発明においては、可視レーザ光（例えば630～680nmの波長の赤色レーザ光）を用いる場合でも高い記録感度が得られる光情報記録媒体および情報記録方法を提供することである。また本発明の課題は、高い反射率で、かつ高い記録感度を達成できるヒートモード型の光情報記録媒体を提供することでもある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者の研究により、多価の陰イオンと、それに価数を合わせた二以上のシアニン色素成分とを組み合わせたシアニン色素化合物を用いることにより、従来に比べて記録感度が高く、かつ高い反射率を示す光情報記録媒体を製造できることが見出

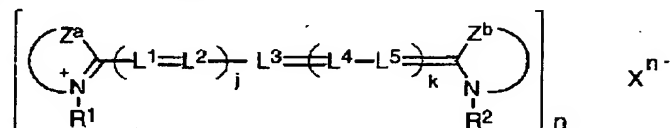
された。特に多価陰イオンと、共役メチン鎖の長さが比較的短い一価の陽イオン状態の二以上のシアニン色素成分とを組み合わせたシアニン色素化合物は、短波長のレーザー光を用いて情報を記録するDVD-R型の光情報記録媒体において有利に用いることができることがわかった。

【0009】本発明は、基板上に、レーザー光の照射により情報を記録することができる記録層を有するヒートモード型の光情報記録媒体であって、該記録層が、下記一般式(I)：

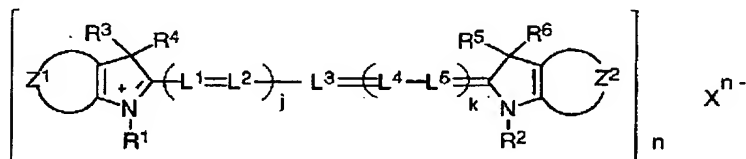


〔式中、DYE<sup>+</sup> は、一価のシアニン色素陽イオンを表し、nは2以上の整数を表し、X<sup>n-</sup>はn価の多価陰イオンを表す。〕で表されるシアニン色素化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体にある。

【0010】また、本発明は、トラックピッチ0.6～0.9μmのプレグループが形成された、直径が120±0.3mmで、厚さが0.6±0.1mmの透明な円盤状基板の該プレグループが設けられた側に下記一般式(I)で表されるシアニン色素化合物を含有する記録層が設けられてなる二枚の積層体を、あるいはトラックピッチ0.6～0.9μmのプレグループが形成された、\*

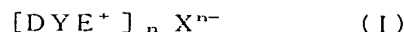


〔式中、Z<sup>a</sup>及びZ<sup>b</sup>は各々独立に5員もしくは6員の含窒素複素環を完成するために必要な原子群を表し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々独立に、アルキル基またはアリール基を表し、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>及びL<sup>5</sup>は各々独立に、置換又は無置換のメチン基を表し(但し、L<sup>1</sup>～L<sup>5</sup>上に置換基がある場合には互いに連結して環を形成しても良い)、jは0、1又は2を表し、kは0又は1を※



〔式中、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は各々独立に、インドレニン核もしくはベンゾインドレニン核を完成するために必要な原子群を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々独立に、アルキル基又はアリール基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は各々独立に、アルキル基を表し、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>及びL<sup>5</sup>は各々独立に、置換又は無置換のメチン基を表し(但し、L<sup>1</sup>～L<sup>5</sup>上に置換基がある場合には互いに連結して環を形成しても良い)、jは0、1又は2を表し、kは0又は1を表し、X<sup>n-</sup>はn価の多価陰イオンを表し、そしてnは2以上の整数を表す。〕

\*直径が120±0.3mmで、厚さが0.6±0.1mmの透明な円盤状基板の該プレグループが設けられた側に下記一般式(I)で表されるシアニン色素化合物を含有する記録層が設けられてなる積層体と、該円盤状基板と同じ形状の透明な円盤状保護基板とを、それぞれの記録層が内側となるように接合してなる、厚さ1.2±0.2mmのヒートモード型の光情報記録媒体にもある。



10 〔式中、DYE<sup>+</sup> は、一価のシアニン色素陽イオンを表し、nは2以上の整数を表し、X<sup>n-</sup>はn価の多価陰イオンを表す。〕

【0011】更に、本発明は、上記構成の光情報記録媒体に630nm～680nmの波長のレーザー光を照射して情報を記録する情報記録方法にもある。

【0012】本発明は、以下の態様であることが好ましい。

(1)シアニン色素化合物が、下記一般式(II)で表される化合物である。

20 【0013】

【化3】

※表し、X<sup>n-</sup>はn価の多価陰イオンを表し、そしてnは2以上の整数を表す。〕

30 (2)シアニン色素化合物が、下記一般式(IIA)で表される化合物である。

【0014】

【化4】

(3)上記一般式(II)又は(IIA)において、jは、0又は1である。

(4)シアニン色素化合物が、トリメチン鎖を持つインドレニン核もしくはベンゾインドレニン核を有する化合物である。

【0015】(5)上記一般式(II)又は(IIA)において、nが2～4(更に好ましくは、2)である。

(6)上記一般式(II)又は(IIA)において、X<sup>2-</sup>は、ベンゼン-1,3-ジスルホン酸イオン、3,3'-ビフェニルジスルホン酸イオン、ナフタレン-

1, 5-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、1-メチルナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 7-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 8-ジスルホン酸イオン、2-ナフトール-6, 8-ジスルホン酸イオン、1, 8-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホン酸イオン、又は1, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオンである。

(7) 上記一般式 (II) 又は (IIA) において、 $X^{n-}$ は、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 6-ジスルホン酸イオン、1-メチルナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 7-ジスルホン酸イオン、又はナフタレン-2, 8-ジスルホン酸イオンである。

(8) 上記一般式 (II) 又は (IIA) において、 $X^{2-}$ が、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸イオンである。

【0016】(9) 基板が、トラックピッチ1.4～1.8  $\mu\text{m}$ のプレグループが形成された、直径が120  $\pm$  0.3 mmで、厚さが1.2  $\pm$  0.2 mmの透明な円盤状基板であり、記録層が該プレグループが形成された側の表面に設けられているCD-R型の光情報記録媒体である。

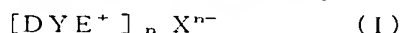
(10) 基板が、トラックピッチ0.6～0.9  $\mu\text{m}$ のプレグループが形成された、直径が120  $\pm$  0.3 mmで、厚さが0.6  $\pm$  0.1 mmの透明な円盤状基板であり、記録層が該プレグループが形成された側の表面に設けられているDVD-R型の光情報記録媒体である。

(11) 記録層上に更に金属からなる光反射層が設けられている。

(12) 光反射層の上に更に保護層が設けられている。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】本発明の光情報記録媒体は、記録層が、下記一般式 (I) で表されるシアニン色素化合物を含有することを特徴とする。



以下に、一般式 (I) で表されるシアニン色素について詳述する。DYEで表されるシアニン色素陽イオンは、陰イオン性の置換基を有することのない1価の陽イオンを表す。また $X^{n-}$ は、n価の陰イオンを表し、nは2以

上\*の整数を表す。即ち、 $X^{n-}$ は、2価以上の多価陰イオンを表す。

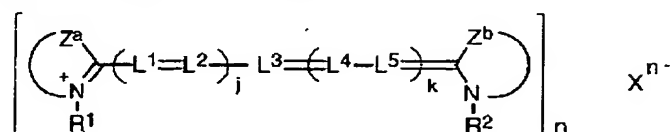
【0018】 $X^{n-}$ で表される多価陰イオンは、無機陰イオンであっても有機陰イオンであっても良い。無機多価陰イオンの例としては、硫酸イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、タングストリン酸イオンなどのヘテロポリ酸イオンが挙げられる。有機多価陰イオンの例としては、カルボン酸イオン（例えば、琥珀酸イオン、マレイン酸イオン、フマル酸イオン、テレフタル酸イオン）、芳香族ジスルホン酸イオン（例、ベンゼン-1, 3-ジスルホン酸イオン、3, 3'-ビフェニルジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、1-メチルナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 7-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 8-ジスルホン酸イオン、2-ナフトール-6, 8-ジスルホン酸イオン、1, 8-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホン酸イオン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン）、芳香族トリスルホン酸イオン（例、ナフタレン-1, 3, 5-トリスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 3, 7-トリスルホン酸イオン、1-ナフトール-3, 6, 8-トリスルホン酸イオン、2-ナフトール-3, 6, 8-トリスルホン酸イオン）、芳香族テトラスルホン酸イオン（例、ナフタレン-1, 3, 5, 7-テトラスルホン酸イオン）、脂肪族ポリスルホン酸イオン（例、ブタン-1, 4-ジスルホン酸イオン、シクロヘキサン-1, 4-ジスルホン酸イオン）、ポリ硫酸モノエステル（例、プロピレングリコール-1, 2-ジスルフェート、ポリビニルアルコールポリ硫酸エステルイオン）などが挙げられる。本発明において、 $X^{n-}$ は、2～4価の陰イオンであることが好ましく、更に好ましくは、2又は3価の陰イオンであり、特に2価の陰イオンである。

【0019】本発明で使用するシアニン色素化合物は、下記一般式 (II) で表される化合物であることが好ましい。

一般式 (II) :

#### 【0020】

【化5】



【0021】一般式 (II) において、 $Z^a$  及び  $Z^b$  は各々独立に、5員もしくは6員の含窒素複素環を完成するために必要な原子群を表す。 $R^1$  及び  $R^2$  は各々独立

に、アルキル基またはアリール基を表す。 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4$  及び  $L^5$  は各々独立に、置換又は無置換のメチン基を表す。また  $L^1 \sim L^5$  上に置換基を有する場合

には互いに連結して環を形成しても良い。j は0、1又は2を表し、k は0又は1を表す。X<sup>m</sup>は、n 価の多価陰イオンを表し、n は2以上の整数を表す。

【0022】Z a及びZ bで表される5員もしくは6員の含窒素複素環(核)としては、例えば、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、チアゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、オキサゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトセレナゾール核、セレナゾリン核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、ナフトテルラゾール核、テルラゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、ナフトイミダゾール核、ピリジン核、キノリン核、イソキノリン核、イミダゾ

【4, 5-b】キノキサリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、及びピリミジン核などを挙げることができる。これらの中では、ベンゾチアゾール核、イミダゾール核、ナフトイミダゾール核、キノリン核、イソキノリン核、イミダゾ【4, 5-b】キノキサリン核、チアジアゾール核、テトラゾール核、及びピリミジン核が好ましい。これらの環には、更にベンゼン環、ナフトキノン環が縮合していても良い。

【0023】上記の5員又は6員の含窒素複素環は置換基を有していても良い。好ましい置換基(原子)の例としては、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、アリール基を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。アルキル基は、炭素原子数1～6の直鎖状のアルキル基が好ましい。またアルキル基の置換基の例としては、アルコキシ基(例、メトキシ)、アルキルチオ基(例、メチルチオ)を挙げることができる。アリール基としては、フェニルが好ましい。

【0024】上記R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、好ましくは炭素原子数1～18(更に好ましくは1～8、特に1～6)の直鎖状、環状、もしくは分岐状のアルキル基である。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>で表されるアリール基は置換基を有していても良く、好ましくは炭素原子数6～18の置換基を有していても良いアリール基である。

【0025】R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>で表されるアルキル基またはアリール基の有する好ましい置換基の例としては、以下のものを挙げることができる。炭素原子数6～18の置換又は無置換のアリール基(例えば、フェニル、クロロフェニル、アニシル、トルイル、2, 4-ジ-tert-アミル、1-ナフトル)、アルケニル基(例えば、ビニル、2-メチルビニル)、アルキニル基(例えば、エチニル、2-メチルエチニル、2-フェニルエチニル)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ)、アリールオキシ基(例えば、フ

エノキシ、1-ナフトキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、ブチルチオ、ベンジルチオ、3-メトキシプロピルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル)、炭素原子数1～10のカルバモイル基、炭素原子数1～10のアミド基、炭素原子数2～10のアシルオキシ基、炭素原子数2～10のアルコキシカルボニル基、ヘテロ環基(例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリルなどの複素芳香族環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピラン環、チオピラン環、ジオキサン環、ジチオラン環などの脂肪族ヘテロ環)。

【0026】本発明において、上記R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ無置換の炭素原子数1～8(好ましくは、炭素原子数1～6、特に炭素原子数1～4)の直鎖状のアルキル基、あるいはアルコキシ基(特に、メトキシ)又はアルキルチオ基(特に、メチルチオ)で置換された炭素原子数1～8(好ましくは、炭素原子数1～6、特に炭素原子数1～4)の直鎖状のアルキル基であることが好ましい。

【0027】L<sup>1</sup>～L<sup>5</sup>で表されるメチン基は、置換基を有していても良い。好ましい置換基の例としては、炭素原子数1～18のアルキル基、アラルキル基、および前記R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>で表されるアルキル基またはアリール基の有する好ましい置換基の例として挙げたものを挙げることができる。これらの中では、アルキル基(例、メチル)、アリール基(例、フェニル)、ハロゲン原子(例、Cl、Br)、アラルキル基(例、ベンジル)が好ましい。本発明においては、j、kは各々独立に0又は1であることが好ましい。

【0028】上記L<sup>1</sup>～L<sup>5</sup>上の置換基は互いに連結して環を形成しても良い。好ましい環員数は5員環または6員環であり、これらの環が2個以上縮合していても良い。連結位置は、形成されるメチン鎖の数によって異なる。例えば、L<sup>1</sup>～L<sup>5</sup>で形成されるメチン鎖がペンタメチン鎖の場合には、その好ましい連結位置は、L<sup>1</sup>とL<sup>3</sup>、L<sup>2</sup>とL<sup>4</sup>、及びL<sup>3</sup>とL<sup>5</sup>である。また二重縮合環を形成する場合の連結位置は、L<sup>1</sup>とL<sup>3</sup>とL<sup>5</sup>である。またこの場合、L<sup>1</sup>とR<sup>1</sup>、L<sup>5</sup>とR<sup>2</sup>、更にL<sup>3</sup>とR<sup>2</sup>は互いに連結して環を形成していても良く、その環員数は好ましくは5員環または6員環である。本発明においては、L<sup>1</sup>～L<sup>5</sup>上の置換基で形成される環は、シクロヘキセン環であることが好ましい。

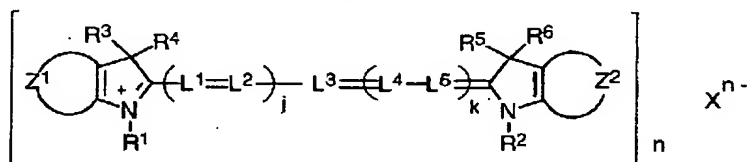
【0029】X<sup>m</sup>及びnは、それぞれ前記一般式(I)において説明したX<sup>m</sup>及びnと同義である。一般式(I)において、X<sup>m</sup>は、前記芳香族ジスルホン酸イオン又は芳香族トリスルホン酸イオンであることが好ましい。更に好ましくは、ベンゼン-1, 3-ジスルホン酸

11

イオン、3, 3' - ビフェニルジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 5 - ジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 6 - ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 6 - ジスルホン酸イオン、1 - メチルナフタレン-2, 6 - ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 7 - ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 8 - ジスルホン酸イオン、2 - ナフトール-6, 8 - ジスルホン酸イオン、1, 8 - ジヒドロキシナフタレン-3, 6 - ジスルホン酸イオン、1, 5 - ジヒドロキシナフタレン-2, 6 - ジスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、ナフタレン-1, 5 - ジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 6 - ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 6 - ジスルホン酸\*

10   【 0 0 3 1】

【化.6】



【0032】一般式(IIA)において、 $Z^1$  及び  $Z^2$  はインドレニン核もしくはベンゾインドレニン核を完成するために必要な原子群を表す。 $R^1$  及び  $R^2$  は各々独立に、アルキル基またはアリール基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は各々独立に、アルキル基を表す。 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4$  及び  $L^5$  は各々独立に、置換又は無置換のメチン基を表す。また  $L^1 \sim L^5$  上に置換基を有する場合には、互いに連結して環を形成しても良い。 $j$  は 0、1 又は 2 を表し、 $k$  は 0 又は 1 を表す。 $X^{n-}$  は、 $n$  価の多価陰イオンを表し、 $n$  は 2 以上の整数を表す。

【0033】上記Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>で表されるインドレニン核もしくはベンゾインドレニン核は、置換基を有していても良い。置換基（原子）としては、ハロゲン原子、又はアリール基を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。またアリール基としては、フェニルが好ましい。

【0034】上記 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および $R^6$  で表されるアルキル基は、好ましくは炭素原子数1～18の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルキル基である。また $R^3$  と $R^4$ 、及び $R^5$  と $R^6$  はそれぞれ連結して環を形成※

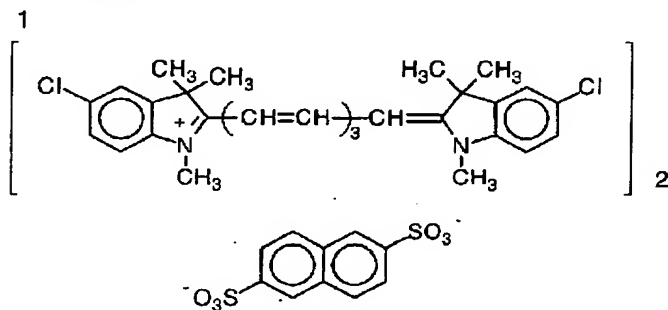
※としても良い。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  で表されるアルキル基は、置換基を有しているも良い。置換基として好ましいものは、前記  $R^1$  および  $R^2$  で表されるアルキル基またはアリアル基の有する好ましい置換基の例として挙げたものを挙げることができる。本発明においては、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  で表されるアルキル基は、それぞれ炭素原子数 1～6 の直鎖状の無置換のアルキル基（特に、メチル、エチル）であることが好ましい。

【0035】一般式(IIA)において、 $R^1$  及び  $R^2$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4$  及び  $L^5$ 、 $j$  及び  $k$ 、そして  $X^m$  及び  $n$  は、それぞれ一般式(II)において説明したそれらと同じ意味を表す。またそれらの好ましい例示も前記一般式(II)において説明したものと同一である。

【0036】以下に、本発明に係る一般式（I）（一般式（II）又は（IIA）で表される化合物を含む）で表される化合物の好ましい具体例を挙げる。

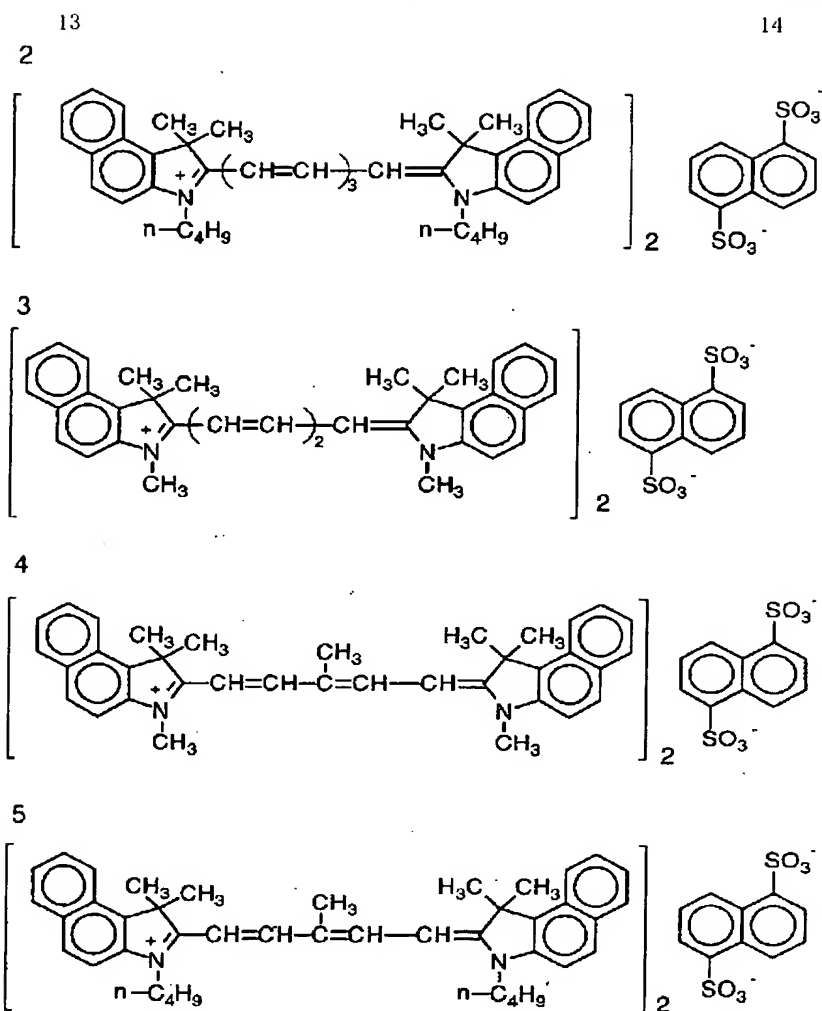
【 0 0 3 7 】

【化7】



【 0 0 3 8 】

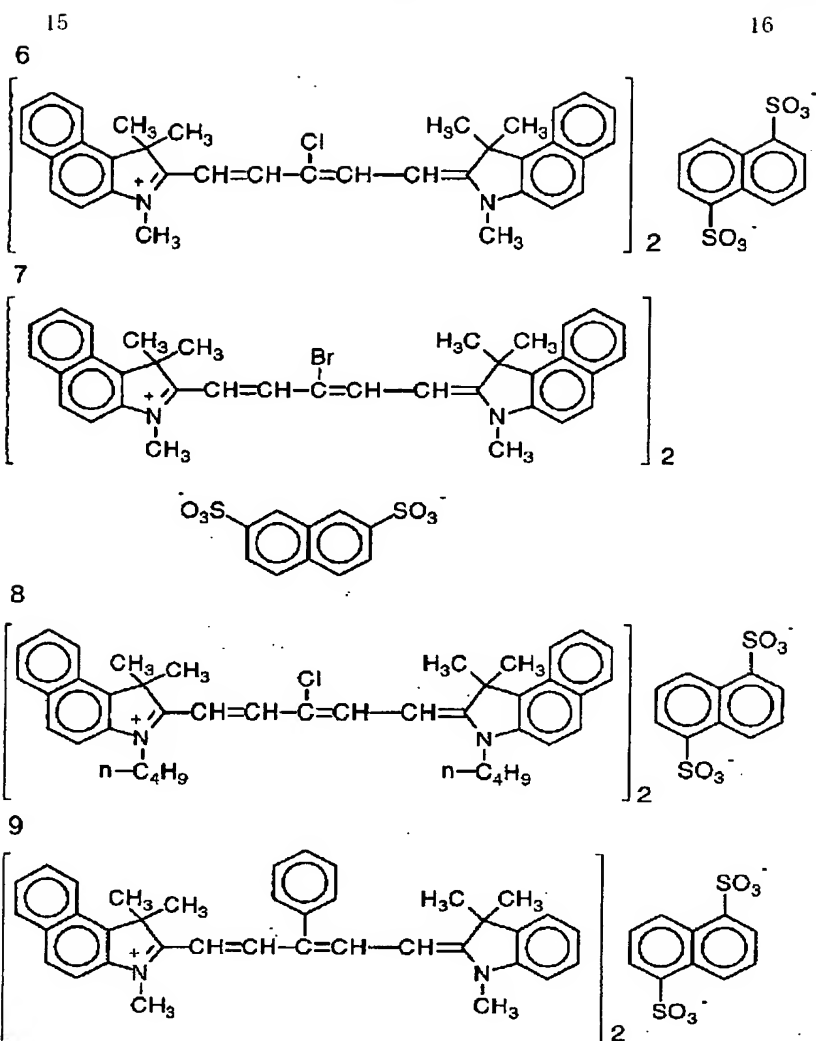
【化8】

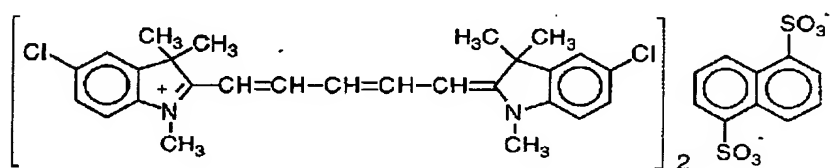
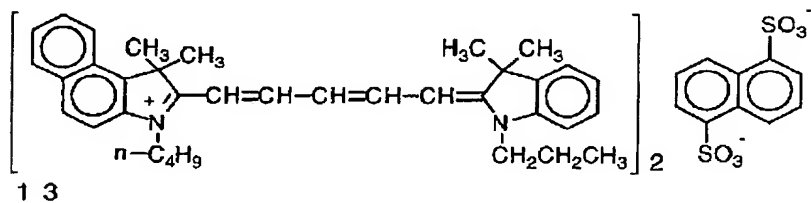
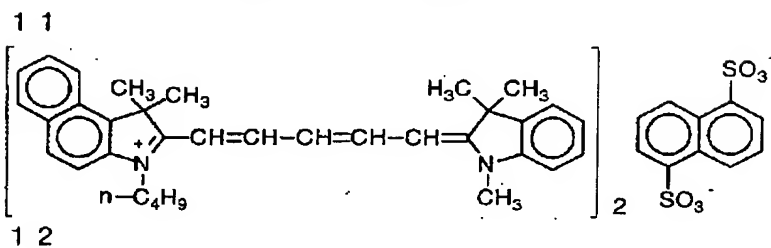
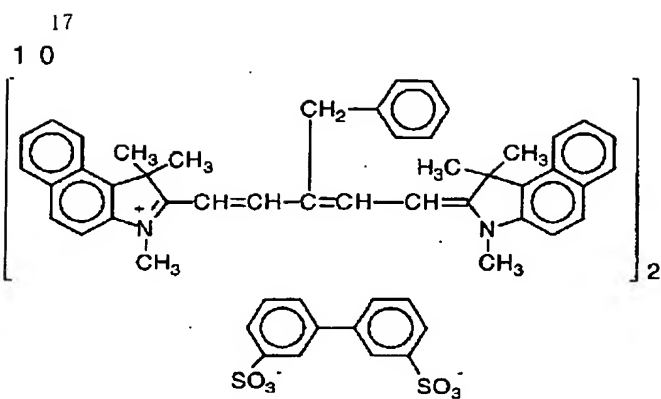


【0039】

【化9】

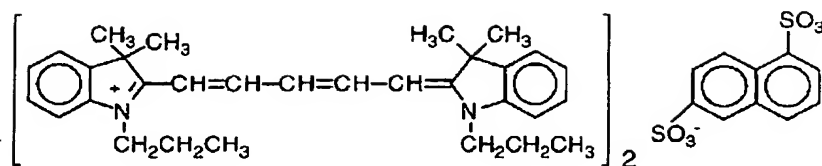




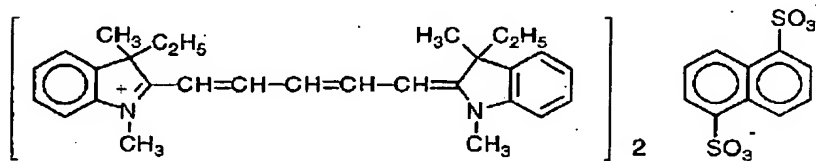


19  
1 4

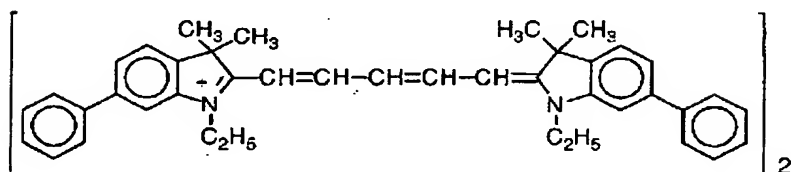
20



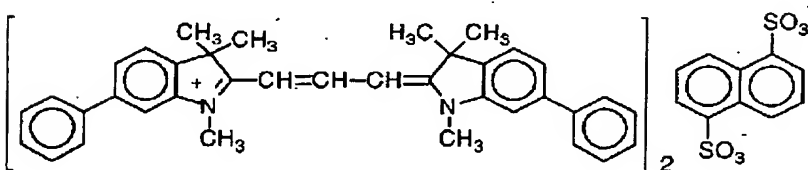
1 5



1 6

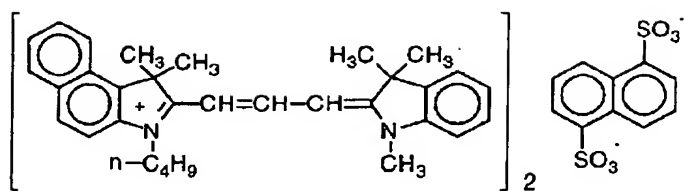


1 7

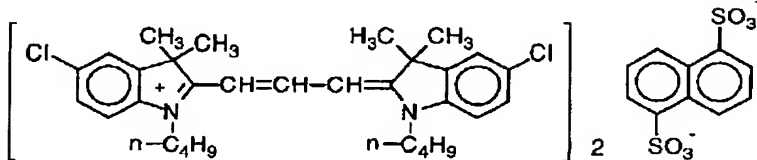


【0042】

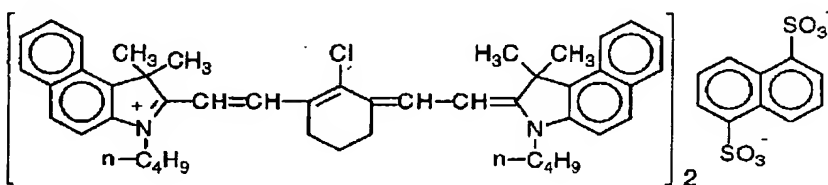
【化12】

21  
18

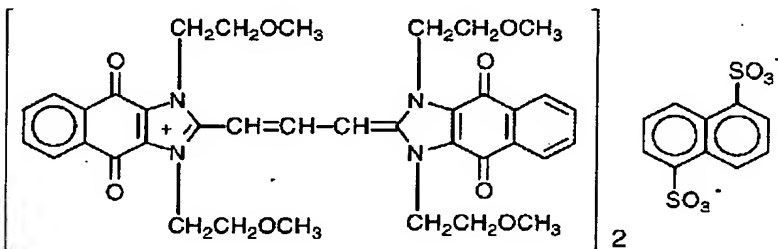
19



20



21

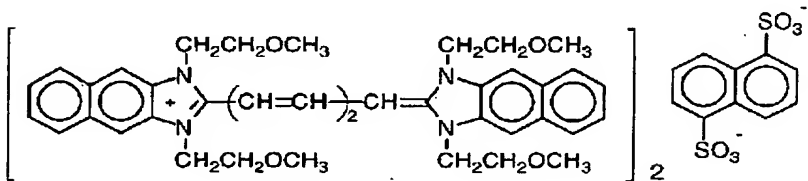
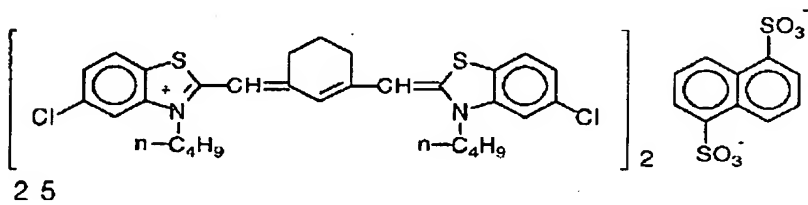
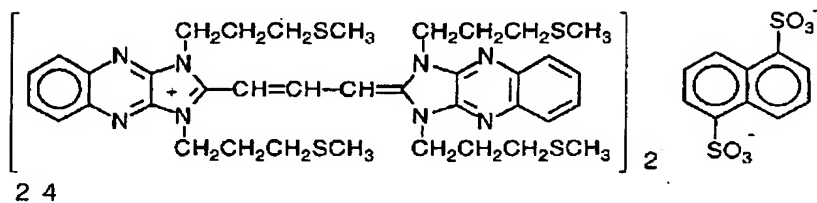
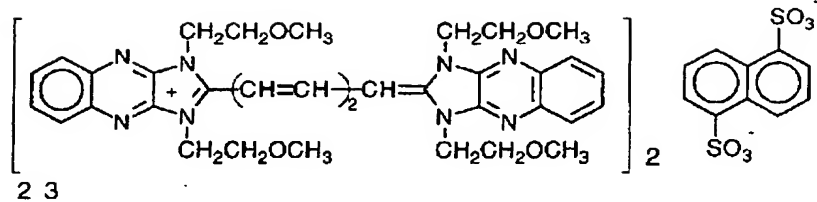


【0043】

【化13】

23  
2 2

24



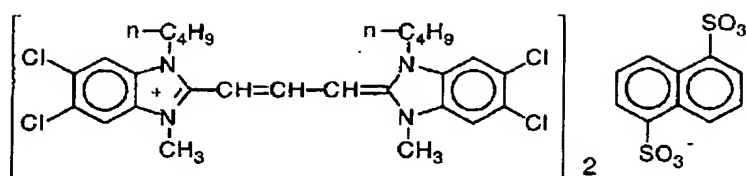
【0044】

【化14】

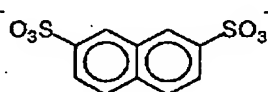
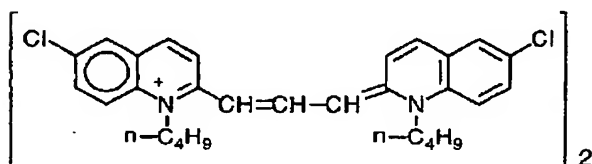
25

26

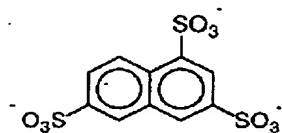
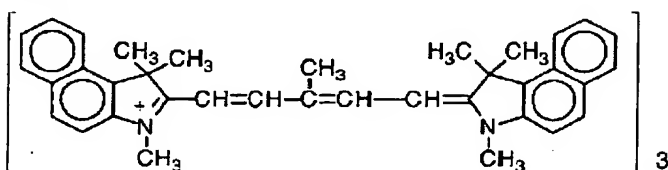
2 6



2 7



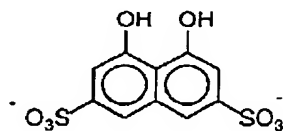
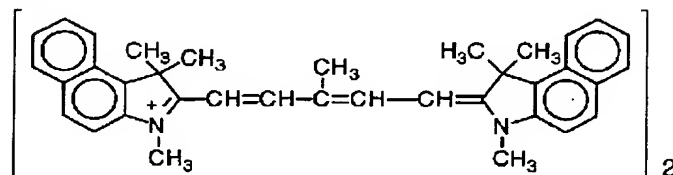
2 8



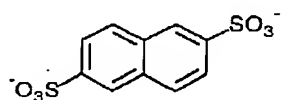
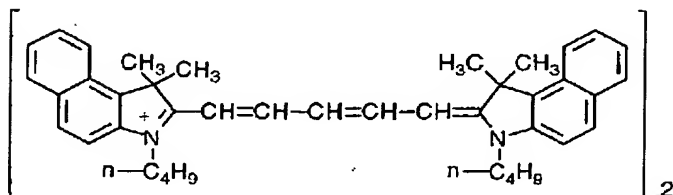
【 0 0 4 5 】

\* \* 【 化 1 5 】

2 9

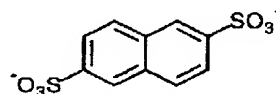
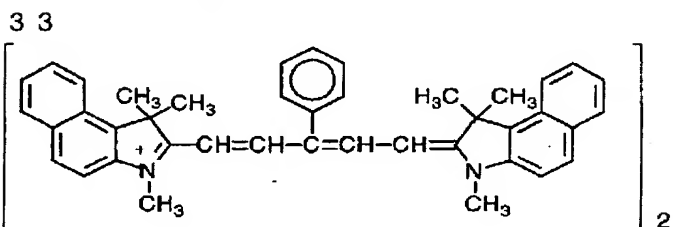
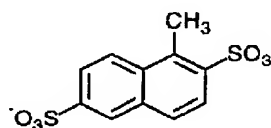
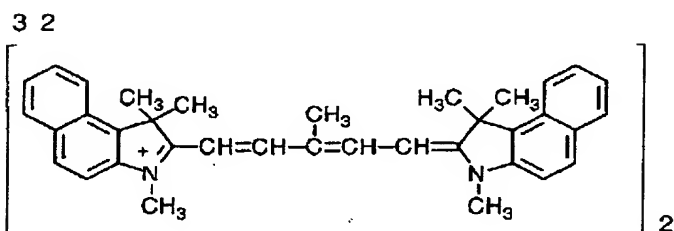
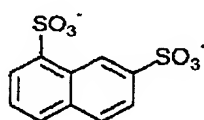
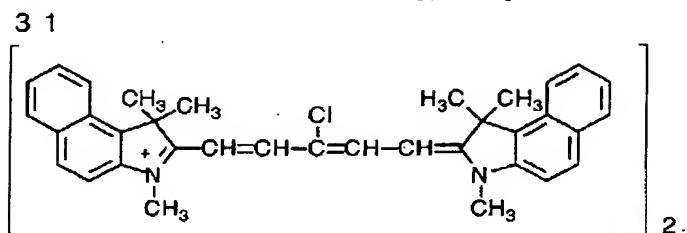


3 0



【0046】

\* \* 【化16】



本発明に係る上記一般式 (I) で表される化合物は、単独で用いても良いし、あるいはまた二種以上を併用しても良い。なお、本発明に係る一般式 (I) で表される化合物は、既に公知の下記の文献の記載を参考にして容易に合成することができる。

【0047】これらの文献としては、たとえば、エフ・エム・ハーマー著「ザ・シアニン・ダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ5 (インターサイエンス・パブリシャーズ、N. Y. 1964年) 55頁以降；ニコライ・チュチュルコフ、ユルゲン・ファビアン、アキム・メールホルン、フィリッツ・ディエツ、アリア・タジエール (Nikolai Tyutyulkov, Jurgen Fabian, Achim U lehlhorn, Fritz Dietz, Alia Tadjer) 共著「ポリメチン・ダイズ」、セントクリメント・オーリズキ・ユニバシティ・プレス、ソフィア (St. Kliment Ohridski University Press, Sophia) 、23頁ないし38頁；デー・エム・スターマー (D.M. Sturmer) 著、「ヘテロサイクリック、コンパウンズスペシャル・トピックス・イ

ン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry) 」、第18章、第14節、第482～515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社、ニューヨーク、ロンドン、(1977年刊) ；「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds) 」、(2nd. Ed. vol. IV, part B, 1977年刊) 、第15章、第369～422頁、(2nd. Ed. vol. IV, part B, 1985年刊) 、第15章、第267～296頁、エルスバイヤー・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Public Company Inc. ) 、ニューヨークなどが挙げられる。

【0048】多価の陰イオンを対イオンとして導入する手法としては、適当な溶剤に1価の対イオンを有するシアニン色素を溶かし、これに多価の酸またはその塩の溶液を添加し、さらに必要に応じて色素を溶解しにくい溶剤を添加して、多価イオンを対イオンとするシアニン色

素の結晶を析出せしめる方法が最も簡便かつ大量の合成に適している。その他の方法としては、イオン交換樹脂を用いて対イオンを交換する方法が挙げられる。

【0049】次に合成例を挙げて、本発明にかかる化合物の合成法を具体的に説明する。

#### 〔合成例〕

（化合物4の合成）化合物4の陰イオン部がパラトルエンスルホン酸イオンである化合物を常法により合成した。この化合物26.8g（0.04モル）を400mlのメタノールに溶かした後、ナフタレン-1,5-ジスルホン酸7.2g（0.02モル）を加え、50℃で1時間攪拌した。冷却した後、生じた結晶を濾取し、メタノールをかけて洗い、50℃で1晩乾燥した（収量22.3g、融点238℃）。

【0050】本発明の光情報記録媒体は、前述した一般式（I）で表されるシアニン色素化合物を含有する記録層を基板上に有するものである。本発明に係るシアニン色素化合物は、光情報記録媒体として、CD-R、あるいはDVD-Rにおいて有利に用いることができる。特に、DVD-R型の光情報記録媒体においては、前述した一般式（IIA）で表されるシアニン色素化合物において、トリメチン鎖を持つインドレニン核もしくはベンゾインドレニン核を有する色素化合物が有利に用いられる。

【0051】本発明の光情報記録媒体は、以下のような構成であることが好ましい。CD-R型の光情報記録媒体は、トラックピッチ1.4～1.8μmのプレグルーブが形成された直径120±0.3mmで厚さ1.2±0.2mmの透明な円盤状基板上に、記録層、光反射層及び保護層をこの順に有する構成であることが好ましい。また、DVD-R型の光情報記録媒体は、以下の二つの態様であることが好ましい。トラックピッチ0.6～0.9μmのプレグルーブが形成された直径120±0.3mmで厚さ0.6±0.1mmの透明な円盤状基板上に記録層及び光反射層が設けられてなる二枚の積層体が、それぞれの記録層が内側となるように接合され、厚さ1.2±0.2mmとなるように構成されたもの。あるいは、トラックピッチ0.6～0.9μmのプレグルーブが形成された直径120±0.3mmで厚さ0.6±0.1mmの透明な円盤状基板上に記録層及び光反射層が設けられてなる積層体と、該積層体の円盤状基板と同じ形状の透明な円盤状保護基板とを、記録層が内側となるように接合され、厚さ1.2±0.2mmとなるように構成されたものである。なお、上記DVD-R型の光情報記録媒体においては、光反射層の上には更に保護層を設けた構成とすることもできる。

【0052】以下に、光情報記録媒体の製造方法について説明する。DVD-R型の光情報記録媒体は、より高い記録密度を達成するために、CD-Rに比べてより狭いトラックピッチのプレグルーブが形成された基板を用

いること以外は、基本的にはCD-Rの光情報記録媒体の製造に用いられる材料を使用して製造することができる。即ち、DVD-Rの光情報記録媒体は、基板上に、記録層、そして光反射層、更に所望により保護層を順に形成した積層体を二枚作成し、これらの二枚を接着剤により接合させることにより、あるいはまた、該積層体と、該積層体の基板と同じ形状の円盤状保護基板とを同様にして接着剤により接合させることにより、製造することができる。従って、DVD-Rの光情報記録媒体の製造に際しては、最後の工程である基板同士の接合工程以外の工程は、CD-Rの光情報記録媒体と同様な方法で実施される。

【0053】本発明の光情報記録媒体は、例えば、以下に述べるような方法により製造することができる。光情報記録媒体の基板は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えばガラス；ポリカーボネート；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィンおよびポリエステルなどを挙げることができ、所望によりそれらを併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

【0054】記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としてはたとえば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤を挙げるができる。下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005～20μmの範囲にあり、好ましくは0.01～10μmの範囲である。

【0055】基板（または下塗層）上には、通常トラック用溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸（プレグルーブ）が形成されている。このプレグルーブは、ポリカーボネートなどの樹脂材料を射出成形あるいは押出成形する際に直接基板上に形成されることが好ましい。プレグルーブは、CD-R型、DVD-R型によ



ってそのピッチ（トラックピッチ）は異なる。通常CD-R型においては、1.4～1.8 μmの幅のトラックピッチで形成されることが好ましい。またDVD-R型においては、0.6～0.9 μmの幅のトラックピッチで形成されることが好ましい。

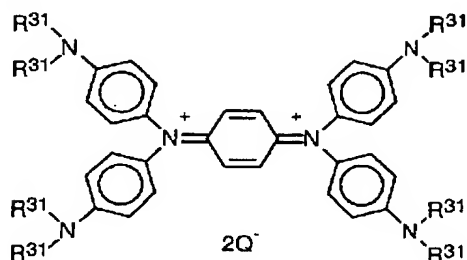
【0056】プレグループの深さは300～2000 Åの範囲にあることが好ましく、またその半値幅は、0.2～0.9 μmの範囲にあることが好ましい。また、プレグループの深さを1500～2000 Åの範囲にすることにより反射率をほとんど低下させることなく感度を向上させることができ、特にCD-R型の光情報記録媒体の製造に有利となる。

【0057】基体上には、色素記録層が設けられる。色素記録層には、前述した一般式（I）で表されるシアニン色素化合物が含有されている。また一般式（I）で示されるシアニン色素化合物以外の色素やその他の化合物を併用しても良い。記録層中に併用する色素として好ましいものはベンゾインドレニン核を有するジカルボシアニン色素であり、これは、CD-Rとして用いられる場合に特に好ましい。記録層は、さらに記録層の耐光性を向上させるために一重項酸素クエンチャーとして知られている種々の化合物を含有することが好ましい。一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。その具体例としては、特開昭58-175693号、同59-81194号、同60-18387号、同60-19586号、同60-19587号、同60-35054号、同60-36190号、同60-36191号、同60-44554号、同60-44555号、同60-44389号、同60-44390号、同60-54892号、同60-47069号、同63-209995号、特開平4-25492号、特公平1-38680号、及び同6-26028号等の各公報、ドイツ特許350399号明細書、そして日本化学学会誌1992年10月号第1141頁などに記載のものを挙げることができる。

【0058】好ましいクエンチャーの例としては、下記の一般式(III)で表わされる化合物を挙げることができる。

【0059】一般式(III)：

【化17】



[但し、R<sup>31</sup>は置換基を有していても良いアルキル基を

表わし、そしてQ<sup>-</sup>は陰イオンを表わす]

【0060】一般式(III)において、R<sup>31</sup>は、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基が一般的であり、無置換の炭素数1～6のアルキル基が好ましい。アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子（例、F、Cl）、アルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ）、アルキルチオ基（例、メチルチオ、エチルチオ）、アシル基（例、アセチル、プロピオニル）、アシルオキシ基（例、アセトキシ、プロピオニルオキシ）、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基（例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、アルケニル基（例、ビニル）、アリール基（例、フェニル、ナフチル）を挙げることができる。これらの中で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基が好ましい。Q<sup>-</sup>の陰イオンの例としては、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、及びSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>が好ましい。

【0061】一般式(III)の化合物の例を、式中のR<sup>31</sup>とQ<sup>-</sup>の例を示すことにより、下記に記載する。

- III-1: R<sup>31</sup>=CH<sub>3</sub>, Q<sup>-</sup>=ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>  
 III-2: R<sup>31</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Q<sup>-</sup>=ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>  
 III-3: R<sup>31</sup>=n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Q<sup>-</sup>=ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>  
 III-4: R<sup>31</sup>=n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Q<sup>-</sup>=ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>  
 III-5: R<sup>31</sup>=n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, Q<sup>-</sup>=ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>  
 III-6: R<sup>31</sup>=n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Q<sup>-</sup>=SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>  
 III-7: R<sup>31</sup>=n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Q<sup>-</sup>=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
 III-8: R<sup>31</sup>=n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Q<sup>-</sup>=AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>

【0062】記録層の形成は、上記色素、さらに所望によりクエンチャー、結合剤などを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行なうことができる。色素層塗布液の溶剤としては、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールジアセトンアルコールなどのアルコール；2,2,3,3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する色素の溶解性を考慮して単独または二種以上併用して適宜用いることができる。塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0063】結合剤を使用する場合に結合剤の例としては、たとえばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラ

ン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、一般に色素に対して0.01倍量～50倍量（重量比）の範囲にあり、好ましくは0.1倍量～5倍量（重量比）の範囲にある。このようにして調製される塗布液の濃度は、一般に0.01～10重量%の範囲にあり、好ましくは0.1～5重量%の範囲にある。

【0064】塗布方法としては、スプレー法、スピコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。記録層は単層でも重層でもよい。記録層の層厚は一般に20～500nmの範囲にあり、好ましくは50～300nmの範囲にある。

【0065】記録層の上には、情報の再生時における反射率の向上の目的で、光反射層が設けられる。光反射層の材料である光反射性物質はレーザ光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Alおよびステンレス鋼である。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで、または合金として用いてもよい。光反射層は、たとえば上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。光反射層の層厚は、一般的には10～300nmの範囲にあり、50～200nmの範囲が好ましい。

【0066】光反射層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層が設けられる。なお、DVD-R型の光情報記録媒体の製造の場合には、必ずしも保護層の付設は必要ではない。保護層に用いられる材料の例としては、SiO、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。保護層は、例えばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着剤を介して反射層上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空

蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのまましくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の層厚は一般には0.1～100μmの範囲にある。以上の工程により、基板上に、記録層、光反射層そして保護層が設けられた積層体を製造することができる。

【0067】CD-R型の光情報記録媒体は、上記工程により製造することができる。また、DVD-R型の光情報記録媒体は、上記のようにして製造した二枚の積層体を互いの記録層が内側となるように互いに向い合わせ、接着剤を用いて接合することにより、製造することができる。あるいはまた上記のようにして製造した積層体と、該積層体の基板と同様な形状の円盤状保護基板を同様に記録層が内側となるように互いに向い合わせ、接着剤を用いて接合することにより、製造することができる。

【0068】本発明の光情報記録方法は、上記光情報記録媒体を用いて、例えば、次のように行われる。まず、光情報記録媒体を定線速度（CDフォーマットの場合は1.2～14m/秒）または定角速度にて回転させながら、基板側から半導体レーザ光などの記録用の光を照射する。この光の照射により、記録層と反射層との界面に空洞を形成（空洞の形成は、記録層または反射層の変形、あるいは両層の変形を伴って形成される）するか、基板が肉盛り変形する、あるいは記録層に変色、会合状態の変化等により屈折率が変化することにより情報が記録されと考えられる。記録光としては一般に500nm～850nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザビームが用いられる。本発明においては、CD-Rに適したものとして、770～790nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザビームが用いられ、またDVD-Rに適したものとして、630～680nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザビームが用いられる。好ましいものは、635～645nmの範囲の発振波長を有する赤色レーザビームである。上記のように記録された情報の再生は、光情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながら半導体レーザ光を基板側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

【0069】

【実施例】以下に、本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

【実施例1】前記シアニン色素化合物（4）及び該化合

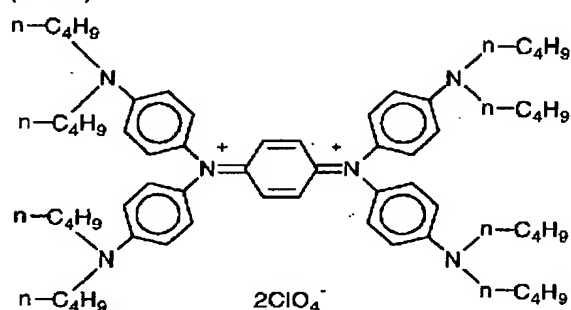
物の重量の10%に相当する重量のクエンチャー（下記式(III-4)で示される化合物）を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに溶解し、記録層形成用塗布液を得た。この塗布液を、表面にスパイラルプレグループ（トラックピッチ：1.6  $\mu\text{m}$ 、グループ幅：0.4  $\mu\text{m}$ 、グループの深さ：0.17  $\mu\text{m}$ ）が射出成形により形成されたポリカーボネート基板（直径：120 mm、厚さ：1.2 mm）のそのプレグループ側の表面に、スピンコートにより塗布し、記録層（厚さ（プレグループ内）：約200 nm）を形成した。

【0070】次に、記録層上に、Auをスパッタして、厚さ約100 nmの光反射層を形成した。さらに光反射層上に、UV硬化性樹脂（UV硬化剤3070、スリーボンド社製）を塗布し、紫外線を照射して層厚3  $\mu\text{m}$ の保護層を形成した。以上の工程により本発明に従うCD-R型の光情報記録媒体を得た。

【0071】

【化18】

(III-4)



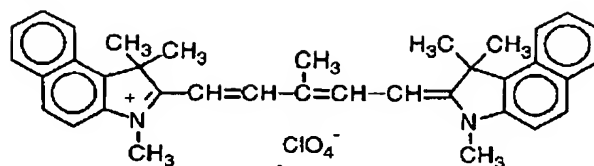
【0072】【実施例2～3】実施例1において、前記シアニン色素化合物（4）の代わりに表1に示すシアニン色素化合物（実施例2：前記シアニン色素化合物（8）、実施例3：前記シアニン色素化合物（11））を同量使用した以外は、実施例1と同様にして本発明に従うCD-R型の光情報記録媒体を得た。

【0073】【比較例1】実施例1において、前記シアニン色素化合物（4）の代わりに下記の1価の陰イオンとシアニン色素1価陽イオン成分とが組み合わせられたシアニン色素化合物（化合物B-1）を同量使用した以外は、実施例1と同様にして比較用のCD-R型の光情報記録媒体を得た。

【0074】

【化19】

B-1



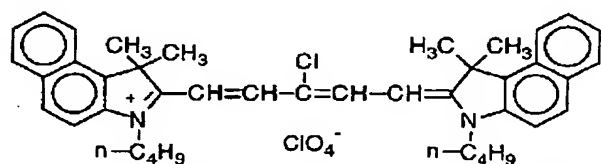
10

【0075】【比較例2】実施例1において、前記シアニン色素化合物（4）の代わりに下記の1価の陰イオンとシアニン色素1価陽イオン成分とが組み合わせられたシアニン色素化合物（化合物B-2）を同量使用した以外は、実施例1と同様にして比較用の光情報記録媒体（CD-R）を得た。

【0076】

【化20】

B-2



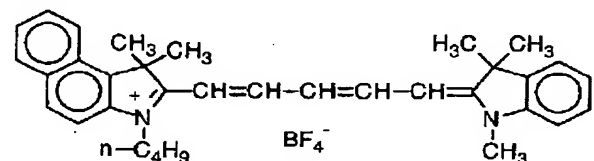
20

【0077】【比較例3】実施例1において、前記シアニン色素化合物（4）の代わりに下記の1価の陰イオンとシアニン色素1価陽イオン成分とが組み合わせられたシアニン色素化合物（化合物B-3）を同量使用した以外は、実施例1と同様にして比較用の光情報記録媒体（CD-R）を得た。

【0078】

【化21】

B-3



【0079】【光情報記録媒体としての評価】得られた光情報記録媒体をパステック社OMT2000を用いて4倍速で3 Tと11 TのEFM信号を記録し、変調度のパワー依存性と最適記録パワーにおけるジッターを測定した。レーザ光の波長は、780 nmであった。得られた評価結果を表1に示す。

【0080】

【表1】

表1

	色素 No.	記録パワー7 mWに おける変調度 (%)	ジッター (ns)	
			3 T	11 T
実施例1	4	72	8.2	8.4
実施例2	8	70	8.0	8.3

37		38	
実施例 3	1 1	6 9	8. 1 8. 4
比較例 1	B-1	6 5	10. 5 10. 9
比較例 2	B-2	6 4	10. 7 11. 0
比較例 3	B-3	6 6	11. 0 11. 4

【0081】上記表1の結果から、2価陰イオンと二つのシアニン色素1価陽イオンとが組み合わされた本発明に係るシアニン色素化合物を含有する記録層を有するCD-R（実施例1～3）は、1価陰イオンとシアニン色素1価陽イオンとからなる従来のシアニン色素化合物を含有する記録層を有するCD-R（比較例1～3）に比べて高い変調度を示しており、従って高い信号強度を得ることができることがわかる。また本発明に従うCD-Rは、ジッターも低い値を示すことから、読み取りエラーが起りにくく、高速記録再生に適していると考えられる。

【0082】[実施例4] 前記シアニン色素化合物（17）及び該化合物の重量の10%に相当する重量のクエンチャー（前記実施例1において用いた式（III-4）で示される化合物）を2，2，3，3-テトラフルオロプロパノールに溶解し、記録層形成用塗布液を得た。この塗布液を、表面にスパイラルプレグループ（トラックピッチ：0.8μm、グループ幅：0.4μm、グループの深さ：0.15μm）が射出成形により形成されたポリカーボネート基板（直径：120mm、厚さ：0.6mm）のそのプレグループ側の表面に、スピコートにより塗布し、記録層（厚さ（グループ内）：約200nm）を形成した。

【0083】記録層上に、Auをスパッタして、厚さ約100nmの光反射層を形成し、基板上に、記録層及び光反射層がこの順で設けられた積層体を作成した。別に、透明なポリカーボネート基板（円盤状保護基板）

（直径：120mm、厚さ：0.6mm）を用意した。そして上記で得られた積層体と円盤状保護基板とを記録層が内側となるように接着剤（スリーボンド社製）を用

いて接合させた（厚さ1.2mm）。以上の工程により本発明に従うDVD-R型の光情報記録媒体を得た。

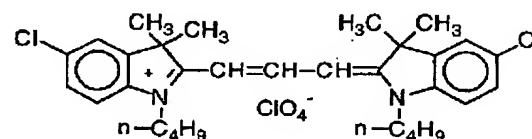
【0084】[実施例5] 実施例4において、前記シアニン色素化合物（17）の代わりに、前記シアニン色素化合物（19）を同量使用した以外は、実施例4と同様にして本発明に従うDVD-R型の光情報記録媒体を得た。

【0085】[比較例4] 実施例4において、前記シアニン色素化合物（17）の代わりに下記の下記の1価の陰イオンとシアニン色素一価陽イオン成分とが組み合わされたシアニン色素化合物（化合物C-1）を同量使用した以外は、実施例4と同様にして比較用のDVD-R型の光情報記録媒体を得た。

【0086】

【化22】

C-1

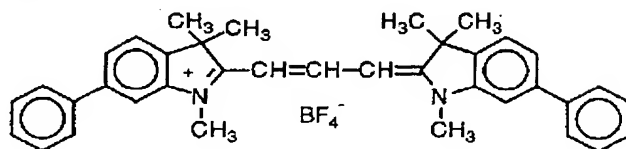


【0087】[比較例5] 実施例4において、前記シアニン色素化合物（17）の代わりに下記の下記の1価の陰イオンとシアニン色素一価陽イオン成分とが組み合わされたシアニン色素化合物（化合物C-2）を同量使用した以外は、実施例4と同様にして比較用の光情報記録媒体（DVD-R）を得た。

【0088】

【化23】

C-2



【0089】[光情報記録媒体としての評価] 得られた光情報記録媒体に、波長635nmの半導体レーザー光をNA0.6のレンズで集光し、線速度3.68m/s、変調周波数4MHzで信号を記録し、変調度のパワー依\*

\* 存性と最適記録パワーにおけるジッターを測定した。得られた評価結果を表2に示す。

【0090】

【表2】

表2

色素 No.	記録パワー8mWに おける変調度 (%)	最適パワーにおける ジッター (ns)
-----------	-------------------------	------------------------

実施例 4	1 7	6 8	8
実施例 5	1 9	6 7	8
比較例 4	C-1	6 0	1 0
比較例 5	C-2	6 1	1 1

【0091】上記表2の結果から、2価陰イオンと二つのシアニン色素1価陽イオンとが組み合わされた本発明に係るシアニン色素化合物を含有する記録層を有するDVD-R（実施例4～5）は、1価陰イオンとシアニン色素1価陽イオンとからなる従来のシアニン色素化合物を含有する記録層を有するDVD-R（比較例4～5）に比べて高い変調度を示しており、従って高い信号強度を得ることができることがわかる。また本発明に従うDVD-Rは、ジッターも低い値を示すことから、読み取りエラーが起りにくく、高速記録、再生に適していると考えられる。

\*【0092】

【発明の効果】本発明に係る多価陰イオンとこの価数に対応する二以上のシアニン色素陽イオン成分が組み合わされてなるシアニン色素化合物を用いることにより、高い変調度を示す光情報記録媒体を得ることができる。特に可視域のレーザ光を用いる場合でも変調度の低下がなく、従ってDVD-Rに有利なシアニン色素化合物といえることができる。また本発明に係る特定のシアニン色素化合物をCD-Rに適用した場合には、高い変調度と共に高い反射率も同時に達成することができ、従ってCD-Rにおいても有利に用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 7 D 277/10		C 0 7 D 277/10	
277/22		277/22	
277/64		277/64	
277/84		277/84	
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	L
G 1 1 B 7/24	5 1 6	G 1 1 B 7/24	5 1 6
		C 0 7 D 275/02	

(72)発明者 石田 寿男  
神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内